

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 51-149353
(43)Date of publication of application : 22.12.1976

(51)Int.CI. C08L 71/04
C08K 5/53

(21)Application number : 50-073076 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.06.1975 (72)Inventor : IZAWA SHINICHI
SUGIYAMA JUN
NAKANISHI ATSUO

(54) FLAME RETARDANT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: Polypheglen ether resin composition imparted with flame retardancy and improved processability by the incorporation of a specific P compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



特許願

(2,000円)

昭和50年6月18日

特許庁長官 荒巻英雄 殿

1. 発明の名称 ナンキンセイソキイブツ

2. 発明者 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
住所 旭ダウ株式会社内
氏名 伊澤 滉一 (ほか2名)3. 特許出願人 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号
住所 旭ダウ株式会社
代表者 伊澤 滉一

4. 代理人 〒100

住所 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
有楽町ビル406号室 (212) 7830番
氏名 (5930) 弁理士 三宅 正夫

5.添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
 (2) 図面 1通
 (3) 願書副本 1通
 (4) 委任状 1通

特許庁
50.6.18

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

4/11

⑪特開昭 51-149353

⑬公開日 昭51. (1976)12.22

⑭特願昭 50-73076

⑮出願日 昭50. (1975)6.18

審査請求 未請求 (全8頁)

府内整理番号

7342 45
7016 48
6023 48

⑯日本分類

25(1)D68
25(1)C318.4
25(1)A261.4⑰Int.Cl²C08L 71/04
C08K 5/531
(C08L 71/04
(C08L 25/02)

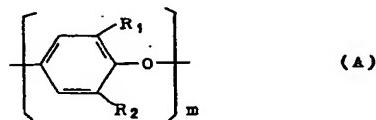
明細書

1. 発明の名称

難燃性組成物

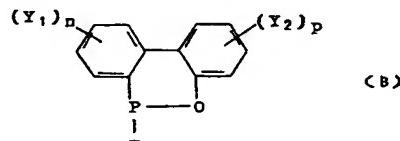
2. 特許請求の範囲

一般式(A) :

[ここに、R₁、R₂は炭素数1～4のアルキル基を、nは重合度を示す。]

て表わされるポリフェニレンエーテル20～90重量%とステレン系重合体10～80重量%とよりなる樹脂の85～97重量%と、一般式(B)及び

(C) :



[ここに、Xは水素、水酸基、アミノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又は炭素数1～10のアリーロキシ基を、Y₁及びY₂は各々炭素数1～8のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基を、Zは酸素または硫黄を、n、pは0～4の整数を示す。]で表わされるリン含有化合物の群より選ばれた少なくとも一種の5～15重量%とより実質的になることを特徴とする難燃性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、難燃性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明はポリフェニレンエーテルに、ステレン系重合体を添加した樹脂組成物に対して、リン含有化合物を混合し

FP04-0105-
00W0-NC

04.7.-6

SEARCH REPORT

た難燃性組成物に関する。

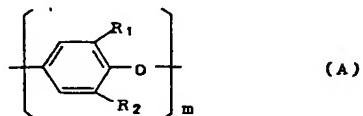
ポリフエニレンエーテルは、機械的性質、電気的特性、耐薬品性、耐熱性などがすぐれており、しかも吸水性が低く寸法安定性が良いなどの性質を備えているために、近年、非常に注目されている樹脂である。更にまた、ポリフエニレンエーテルは、すぐれた遮燃性を有し、ASTM試験法D 635および、アンダーライターズラボラトリーズの規格UL94（以下ロレータリと略記する）によつて、自己消火性と非ドリップ性に格付けられる。しかし、ポリフエニレンエーテルの加工性が良くないことは早くから指摘されているところであり、最大の欠点であつた。その改良方法として、ステレン系重合体を添加する方法も数多く知られている。例えば、特公昭45-17812号、^{1/2} 特公昭48-32774号およびアメリカ特許^{1/2} 5,385,435号等には、ポリフエニレンエーテルとステレン系重合体とのブレンド組成物が開示されている。また、特公昭47-1210号、^{1/2} 特公昭47-1782号、^{1/2} 特公昭47-²⁹

251B4号、特公昭47-11105号、^{1/2} 特公昭46-27809号、^{1/2} 特開昭49-^{1/2} 98446号、^{1/2} 特開昭50-51150号、^{1/2} アメリカ特許^{1/2} 5,664,977号等には、ポリフエニレンエーテル上へのステレン系重合体のグラフト共重合体を含む樹脂組成物が開示されている。

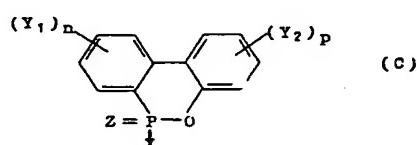
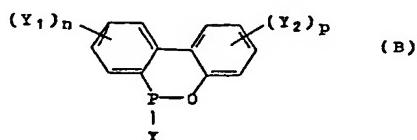
しかるに、これらのポリフエニレンエーテルの加工性を改良した樹脂組成物は、ステレン系重合体が自己消火性も、非ドリップ性もなく、点火すると完全に燃焼してしまう樹脂であるために、加工性を改良する目的でステレン系重合体を添加したポリフエニレンエーテルは、燃焼性の点で、広範囲の工業的用途に不適当な材料になるという欠点を有する。

本発明の目的は、加工性及び難燃性の改良されたポリフエニレンエーテル樹脂組成物を提供することにある。

すなわち、本発明は、一般式(A)：



（ここに、R₁ 及び R₂ は各々炭素数1～4のアルキル基を示し、mは重合度を示す。）
により表わされるポリフエニレンエーテル 20～9.0 重量%（樹脂重量基準）とステレン系重合体 1.0～8.0 重量%（樹脂重量基準）とよりなる樹脂部分 8.5～9.7 重量%（全組成物基準）と、一般式(B)及び(C)：



[ここに、Xは水素原子、水酸基、アミノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又は、炭素数1～10のアリーロキシ基を、Y₁及びY₂は各々炭素数1～8のアルキル基又は炭素数1～8のアルコキシ基を、Zは酸素または硫黄を、n、pは0～4の整数を示す。]により表わされるリン含有化合物の群より選ばれた少くとも一種の化合物 5～15 重量%（全組成物基準）とより実質的になることを特徴とする難燃性組成物を提供する。

本発明の上記ポリフエニレンエーテルの例としては、ポリ(2,6-ジメチルフエニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2,6-ジエチルフエニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチルフエニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-プロピルフエニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2,6-ジプロピルフエニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2,6-ジブロモフエニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-エチル-6-ブロモフエニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-ブチルフエニレン-1,

4-エーテル)、ポリ(2-エチル-6-ブチルフェニレン-1,4-エーテル)などが挙げられる。本発明の目的に最も好都合なポリフェニレンエーテルは、ポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)である。このポリマーは、ステレン系重合体との混合性にすぐれ、各種の割合の樹脂組成物が作り易いばかりでなく、リン含有化合物との相乗作用による難燃性の付与にもすぐれた効果を発揮する。

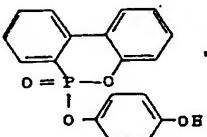
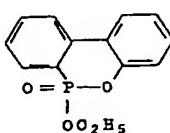
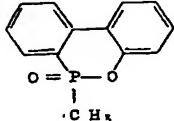
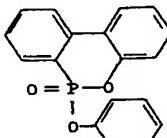
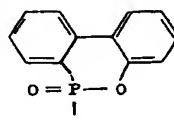
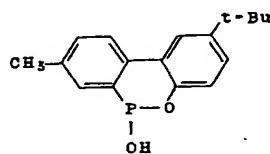
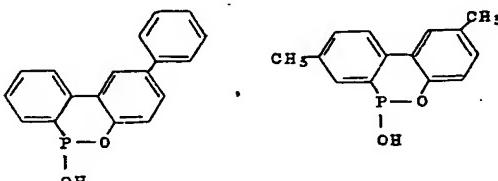
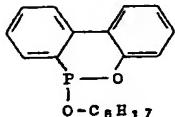
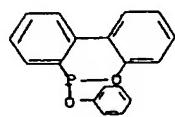
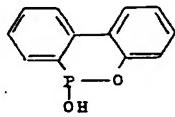
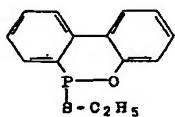
本発明を実施するに際して好ましいポリフェニレンエーテルの数平均分子量は、6,000～30,000、更に好ましくは、7,000～25,000の範囲から選ばれる。数平均分子量が6,000以下のポリフェニレンエーテルを用いると、樹脂組成物の物性、特にクリープ特性が著しく低下するので好ましくなく、50,000以上の中分子量体を用いると加工性が著しく低下し、ステレン系重合体の劣化などを起して物性バランスが保てず好ましくない。

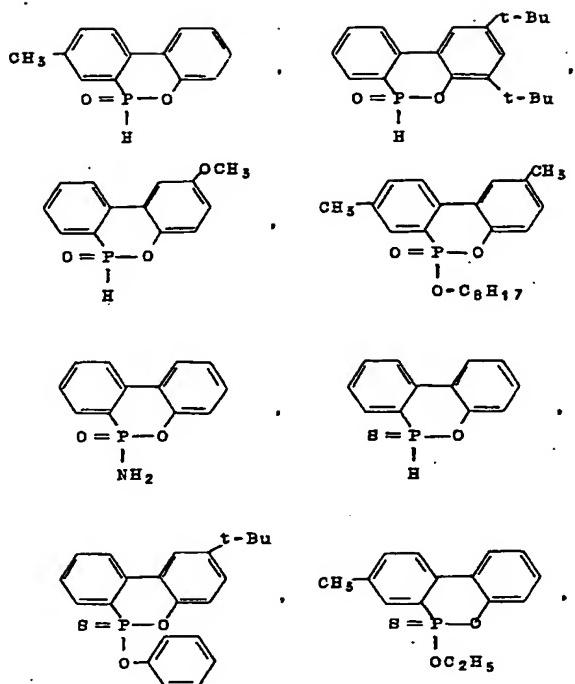
本発明にいうステレン系重合体とは、数平均分

子量が好ましくは50,000～200,000、更に好ましくは60,000～150,000の範囲であるステレン系化合物を主体としてなる重合体を指す。ステレン系化合物とは、例えばステレン、 α -メチルステレン、2,4-ジメチルステレン、モノクロルステレン、ジクロルステレン、 α -メチルステレン、 p -tert-ブチルステレン、エチルステレンなどが具体例として挙げられる。これらはその重合に際して、共重合可能なビニル化合物、例えば、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブチルアクリレート、ブタジエンなどと共重合せしめることもできる。更に、ステレン系重合体には、通常知られているゴム補強された樹脂も包含される。たとえば、ゴム補強ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレン共重合樹脂なども本発明の範囲に含まれる。ステレン系重合体の全樹脂部分中に占める割合は、10～80重量%、更に好ましくは、15～75重量%の範囲である。10重量%以下の含有量では組成物に対して充分な加工

性を付与することができず、また、80重量%以上加えると、本発明のリン含有化合物との混合によつては、難燃性組成物とすることが不可能である。ステレン系重合体の数平均分子量が50,000以下では、樹脂の物性、特に衝撃強度、クリープ特性などが低下するので好ましくなく、200,000以上になると、成形加工性に良くない影響があらわれ、加工時の組成物の熱劣化や、残留塗による成形品の衝撃抵抗の低下など好ましくない現象につながる。

一般式(B)または(C)で示される本発明のリン含有化合物の具体例を以下に構造式で示す。





本発明の効果を發揮するリン含有化合物の含有

特開昭51-149353 (4)

量は、全組成物に対して、5～15重量%、好ましくは、5～12重量%の範囲から選ばれる。リシン含有化合物の量が5%以下では、UL-94の試験法で、自己消火性および非ドリップ性となる性能を付与することが出来ず好ましくない。また、15重量%以上添加する時は、樹脂物性、特に熱変形温度および衝撃強度を実用的に使用しうる範囲に保持しえず好ましくない。

本発明に用いる、一般式(I)または(II)であらわされるリン含有化合物はそれ自体公知であり、特許公報昭49-45597号にその製造方法が開示されている。

本発明の組成物を得るための方法には格別の制限はなく、如何なる方法によつて混合しても差支えない。好ましい方法の一例を挙げれば、組成物を形成すべき樹脂およびリン含有化合物をドライプレンダーでよく混合した後、押出機を用いて溶融混練し、ペレット状に切断する。

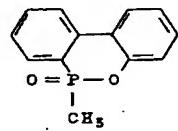
本発明の組成物には、必要に応じ、他の添加剤、例えば可塑剤、顔料、補強剤、充填材、增量剤、

安定剤などを含有させることは勿論である。

以下、実施例により、本発明を更に詳しく説明する。実施例中部及び $\frac{1}{2}$ はそれぞれ重量部及び重量%を表す。

実施例 1.

数平均分子量が18,000であるポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)40部、アクリロニトリル含有量が平均5%で、ステレン-ブタジエン共重合ゴム含有量が10%であるゴム補強したステレン-アクリロニトリル共重合体60部および次式に示すリン含有化合物8部を、プレンダーでよく混合した後、220～

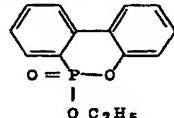


280°Cに保持した押出機を用いて溶融混練しペレットとした。こうして得られた混合樹脂は、250°C、600kg/cm²の条件で射出成形することができ、その物性は、引張強度460kg/cm²

(ASTM D 658による—以下同じ)、アイグント衝撃強度12.5kg·cm/cm(ASTM D 256による—以下同じ)、熱変形温度91.5°C(ASTM D 648による—以下同じ)であつた。本実施例の混合樹脂の燃焼性を、UL-94の方法によりしらべた。燃焼時間の最大値は9.2秒、平均1.6秒であつた。引張りグリープテストを25°C、210g荷重で実施したところ、1,000時間後の変形量は1.04%であつた。

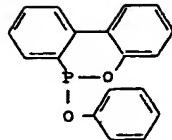
実施例 2

数平均分子量が、21,000であるポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)50部、ポリブタジエンゴム8%を含有するゴム補強ポリスチレン50部および、次式に示すリン含有化合物8部をプレンダーで混合し、220～



280°Cに保持している押出機を用いて溶融混練

た後、200～260°Cに保持した押出機を用いて



レペレントを得た。こうして得た混合樹脂は、260°C、650 kp/cm²で射出成形することができ、その物性は、引張強度 560 kp/cm²、アイソット衝撃強度 9.7 kp·cm/cm、熱変形温度 100.5°Cであつた。UL-94による燃焼性は、最大 5.0 秒、平均 1.8 秒で、V-0グレードに格付けされた。引張りクリープテストを、60°C、105 kp 荷重および、25°C、210 kp 荷重で実施したところ、1,000 時間後の変形量は、それぞれ、0.68 % 及び 0.98 % であつた。

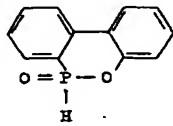
実施例 3

数平均分子量が、9,500 であるポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル) 60 部、50 % のポリブタジエンを含有するポリスチレングラフトポリブタジエン 20 部および、数平均分子量が 105,000 であるポリスチレン 20 部よりなる樹脂部分を、220～280°Cに保持した押出機を用いて熔融混練し、混合樹脂ペレットを得た。このペレント 100 部と、次式に示すリン含有化合物 6 部とをよくブレンダーで混合し

て熔融混練した。この樹脂組成物は、280°C、600 kp/cm²の条件で射出成形することができ、その物性は、引張強度 620 kp/cm²、アイソット衝撃強度 18.5 kp·cm/cm、熱変形温度 112°C であつた。UL-94による燃焼性テストでは、燃焼時間が最大 4.9 秒、平均 2.7 秒で、V-0グレードに格付けされた。引張りクリープテストを 60°C、105 kp 荷重および、25°C、210 kp 荷重で実施したところ、1,000 時間後の変形量は、それぞれ 0.46 % 及び 0.85 % であつた。

実施例 4

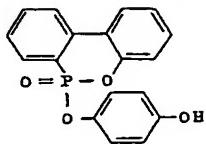
実施例 3で得た混合樹脂ペレント 100 部に、次式で示すリン含有化合物 5 部を加え、ブレンダーで良く混合した後、押出機で熔融混練した。得られた樹脂組成物は、280°C、550 kp/cm²



の条件で射出成形することができ、その物性は、引張強度 590 kp/cm²、アイソット衝撃強度 11.8 kp·cm/cm、熱変形温度 109.5°C であつた。UL-94による燃焼性テストでは、燃焼時間が、最大 7.4 秒、平均 5.1 秒で V-0グレードに格付けされた。60°C、105 kp 荷重での引張りクリープテストでは、1,000 時間後の変形量が 0.58 % であつた。

実施例 5

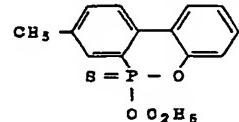
実施例 3で得た混合樹脂ペレント 100 部に、次式で示すリン含有化合物 5 部を加え、ブレンダー



で、250°C、20 分間熔融混練した。得られた樹脂組成物のメルトインテンシブスは、5:5.8 / 10 min であつた (250°C、荷重 10 kp、ASTM D 1258 の方法による - 以下同じ)。物性は引張強度 580 kp/cm²、アイソット衝撃強度 12.5 kp·cm/cm、熱変形温度 111°C であつた。燃焼テストは、UL-94 の方法で、最大 9.5 秒、平均 4.5 秒の燃焼時間を示し、V-0グレードに格付けされた。60°C、105 kp 荷重での引張りクリープテストでは、1,000 時間後の変形量が 0.66 % であつた。

実施例 6

実施例 3で得た混合樹脂ペレント 100 部に、次式で示すリン含有化合物 5 部を加え、ブレンダ

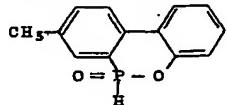


ーで良く混合した後、220～260°Cに保持した押出機を用いて熔融混練した。この樹脂組成物

は、280°C、600kg/cm²の条件で射出成形することができ、その物性は、引張強度600kg/cm²、アイソツト衝撃強度14.5kg·cm/cm、熱変形温度115°Cであつた。UL-94による燃焼性テストでは、燃焼時間が、最大8.6秒、平均4.1秒で、V-0グレードに格付けされた。引張りクリープテストを60°C、105kg荷重および25°C、210kg荷重で実施したところ、1,000時間後の変形量は、それぞれ0.59%および0.79%であつた。

実施例7

数平均分子量が、15,000であるポリ(2,6-ジメルフェニレン-1,4-エーテル)80部と、50%のポリブタジエンを含有するポリスチレングラフトポリブタジエン12部、数平均分子量が120,000であるポリスチレン8部および、次式で示すリン含有化合物12部を、ブ

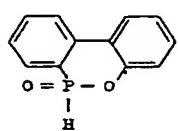


レンダーで良く混合した後、250~290°Cに保持した押出機を用いて溶融混練しペレット化した。得られた混合樹脂組成物は、280°C、750kg/cm²の条件で射出成形することができ、その物性は、引張強度710kg/cm²、アイソツト衝撃強度15.5kg·cm/cm、熱変形温度145°C、マルトイントクス1.48/10minであつた。

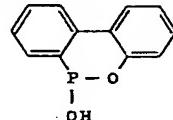
UL-94による燃焼性テストでは、燃焼時間が最大2.1秒、平均0.8秒で、V-0グレードに格付けされた。60°C、105kg荷重での引張りクリープテストでは、1,000時間後の変形量は0.55%であつた。

実施例8

数平均分子量が、8,800であるポリ(2,6-ジメルフェニレン-1,4-エーテル)25部、数平均分子量が105,000であるポリスチレン60部および次式で示すリン含有化合物10部をブレンダーで混合後、200~240°Cに保持した押出機を通して溶融混練した。



ゴム補強ポリスチレン80部および次式に示すリン含有化合物8部をブレンダーで良く混合した後、

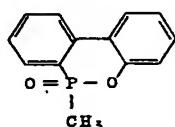


190~250°Cに保持した押出機を用いて溶融混練した。得られた樹脂は、255°C、500kg/cm²の条件で射出成形することができ、その物性は、引張強度580kg/cm²、アイソツト衝撃強度22.6kg·cm/cm、熱変形温度86.5°Cであつた。UL-94による燃焼テストでは、燃焼時間が最大11.5秒、平均4.9秒で、V-1グレードに格付けされた。25°C、210kg荷重での引張りクリープテストでは、1,000時間後の変形量が1.19%であつた。

実施例9

数平均分子量が、16,500であるポリ(2,6-ジメルフェニレン-1,4-エーテル)70部、ポリブタジエン含有量が、9.6%である

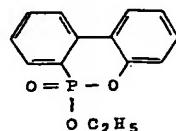
220部のトルエンを加え、100°Cで30分間攪拌して均一に溶解した。



常圧下にトルエンを溜去し、更に15mmHg、120°Cで5時間乾燥した。乾燥ポリマー78.5部に、50%のポリブタジエンを含有するポリスチレングラフトポリブタジエン25部を加え、プラベンダーを用い、270°C、15分間溶解混練した。得られた樹脂組成物のメルトインデンクスは、 $14.8 / 10 \text{ min}$ であり、その物性は、引張強度 720 kg/cm^2 、アイソクト衝撃強度 25.5 kg/cm 、熱変形温度 152.5°C であつた。UL-94による燃焼性テストでは、燃焼時間が、最大 11.9 秒 、平均 6.4 秒 で、V-1グレードに格付けされた。 60°C 、 105 g 荷重での引張りクリープテストでは、 $1,000 \text{ 時間後}$ の変形量は 0.45 %であつた。

実施例11～15

該平均重合度が、9,000であるポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)50部とポリブタジエン含有量が8.5%であるゴム補強ポリスチレン70部とを押出機を用いて溶解混練じ、ペレットを得た。このペレット100部に対しても、3～11部の該の次の式に示すリン含有化合物をプラベンダーで240°C、20分間混練し。



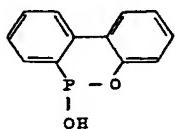
圧縮成形試験片を作つてUL-94による燃焼テストを実施した。得られた結果を第1表にまとめて示す。

第1表

実施例	11	12	13	14	15
リン化合物含有量(%)	5	5	7	9	11
燃焼時間 (秒) 最大	26.1	18.0	9.7	4.1	2.5
燃焼時間 (秒) 平均	17.7	8.5	4.9	2.2	1.2
UL-94のグレード	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0

比較例1～3

該平均重合度が、16,500であるポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)15部とポリブタジエン含有量が、9.6%であるゴム補強ポリスチレン85部に、次式に示すリン含有化合物を6～12部添加し、溶解混練、圧縮



成形したものの燃焼性をUL-94の方法でテストした。結果を第2表にまとめて示す。

第2表

比較例	1	2	3
リン化合物含有量(%)	6	9	12
燃焼時間 (秒) 最大	41.5	22.5	10.8
燃焼時間 (秒) 平均	26.5	14.0	6.2
燃焼性	あり	あり	あり
UL-94のグレード	-	V-2	V-2

比較例4

リン含有化合物の量を、2.5部に減らして、実施例2を複返した。得られた混合樹脂は、280°C 650 kg/cm^2 で射出成形でき、その物性は、引張強度 590 kg/cm^2 、アイソクト衝撃強度 6.5 kg/cm 、熱変形温度 115°C であつた。UL-94による燃焼性は、最大 58.6 秒 、平均 20.9 秒 で、難燃グレードには格付けされなかつた。

比較例5～7

リン含有化合物の量を20部に増して、実施例

2を繰返した(比較例5)。更に、樹脂部分100部中に占めるポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)の量を、6.5部、8.0部に増して、比較例5を繰返した(比較例6、7)。これらの樹脂を射出成形し、物性および燃焼性を測定した。結果をまとめて第5表に示すが、リン含有化合物が多くなると、衝撃強度、熱変形温度が著しく低下し、燃焼時に滴下するようになるので好ましくないことをあらわしている。

特開昭51-149353 (8)
樹脂部分100部中のポリフェニレンエーテルを9.5部にして、実施例7を繰返した。得られた混合樹脂は、300°C、900kg/cm²の条件でも充分な射出成形試験片が得られず、圧縮成形試験片による物性は、引張強度750kg/cm²、アイソント衝撃強度2.5kg·cm/cm、熱変形温度155°Cで、メルトイインデンクスは、0.2g/10minであつた。本例は、ポリフェニレンエーテル含有量が多くなると好ましくないことを示す。

第5表

比較例	5	6	7	
ポリフェニレンエーテル含有量(%)	5.0	6.5	8.0	
アイソント衝撃強度(kg·cm/cm)	5.8	2.4	2.1	
熱変形温度(°C)	58.5	71.0	81.5	
燃 燒 時 間 (秒)	最 大	5.5	2.0	1.0
	平 均	1.9	0.8	0.5
滴 下 性	あり	あり	あり	

比較例8.

代理人 三宅正夫

6. 前記以外の発明者

居 所 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
アドビ カブ シャカイ シテナ
旭ダウ株式会社内
氏 名 杉山潤

居 所 同 上
氏 名 中西教男